

**OM FENYL- OCH ETYLSULFACETSYROR
SAMT AF DEM ERHÅLLNA SULFONFÖRENINGAR.**

**AKADEMISK AFHANDLING,
SOM
MED VEDERBÖRLIGT TILLSTÅND
FÖR E RHÅLLANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD
TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES
VID KUNGL. KAROLINSKA UNIVERSITETET I LUND**

AF

JOHAN PETER CLAËSSON,
FIL. KAND., GB.,

**Å KEMISKA HÖRSALEN TORSDAGEN DEN 28 MAJ 1874
KL. 9 F. M.**

**LUND,
HÅKAN OHLSSONS BOKTRYCKERI,
1874.**

Monoklorderivaten af ättiksyra och propionsyra stå, som bekant, i ett nära förhållande till glykol- och mjölksyran. Angående uppfattningen af dessa sist nämnda syror, med hänseende till deras basisitet, fördes under de i kemiens historia så viktiga åren 1858-1860 en liflig strid mellan representanterna för tvänne väsentligt olika uppfattningssätt. Alldenstund de typiska formlerna för dessa syror med skäl kunde berättiga till antagandet af deras tvåbasisitet, betraktade äfven WURTZ dem såsom sådana, däri följande GERHARDT's åsigt, hvilken vann ytterligare stöd, sedan han genom oxidation af propylglykol framställt mjölksyra¹⁾. KOLBE däremot, stödjande sig på den fullständiga analogien mellan benzoesyra, amidobenzoesyra och oxybenzoesyra å ena sidan, samt ättiksyra, glykokoll och glykolsyra å der andra, uppfattade dem såsom enbasiska, af honom så kallade oxysyror²⁾. För att erhålla bevis för riktigheten af den ena eller andra åsigten, utfördes en mängd arbeten inom detta område af den organiska kemien, och en frukt af dessa var icke blott upptäckten af flere nya serier af föreningar, utan häraf framgick äfven den af WURTZ först uppställda viktiga skillnaden emellan en syras atomisitet och basisitet³⁾, hvilken skillnad sedermera, genom användandet af grafiska formler, eller

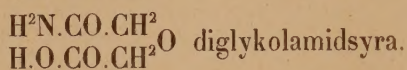
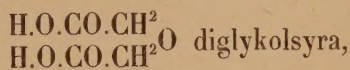
¹⁾ Comptes rendus XLV, 306.

²⁾ Annal. d. Chemie u. Pharm. CLX.

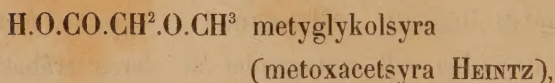
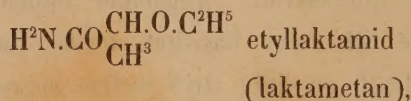
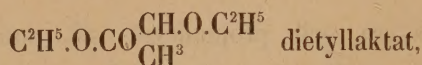
³⁾ Jahresbericht d. Chemie 1862, 288.

de nyare s. k. strukturformlerna, strax faller i ögonen. Så t. ex. visa genast följande formler för glykol- och mjölksyran $\text{H.O.CO.CH}^2\text{O.H}$ och $\text{H.O.CO}\begin{smallmatrix} \text{CH.O.H} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, att de äro enbasiska syror, men tillika ensyriga alkoholer; en åsigt, som, tidigt uttalad, genom sedermera skedda undersökningar altjämt blifvit bekräftad. De kunna därför, utom en verklig syras saltartade derivat, äfven gifva en alkohols och sålunda äfven föreningar analoga med de enkla, blandade och sammansatta eterarterna.

De af WURTZ och HEINTZ först studerade diglykol- och diglykolamidsyrorna¹⁾ kunna anses motsvara de enkla eterarterna.

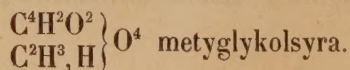
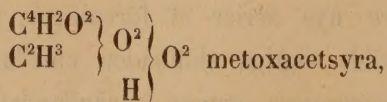


Analoga med de blandade eterarterna åter måste anses de af WURTZ framställda föreningarna dietyllaktat och laktametän jämte HEINTZ' oxacetsyror²⁾.



hvilka föreningar af WURTZ anfördes såsom bevis på dessa syrors tvåbasiska natur.

Egendomlig är den ställning, som HEINTZ intog till dessa frågor. Då han var en anhängare af glykolsyrornas tvåbasitet, måste han, alldestund typerna för de en- och tvåbasiska syrorne voro olika, efter att hafva funnit, att hans metoxacetsyra var enbasisk, i formler söka uttrycka isomerien mellan denna och den därmed analoga förening, som borde direkt kunna erhållas af glykolsyran. Detta gör han nu på följande sätt:



¹⁾ Jahresbericht d. Chemie 1862, 285.

²⁾ Chem. Centr. Bl. 1859, 859; 1860, 193.

HEINTZ säger sålunda, för att anföra hans egna ord:” Diese Säure könnte möglicher Weise Methyglycolsäure sein, der die rationelle Formel $\left. \begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ C^2H^3, H \end{matrix} \right\} O^4$ angehören würde. Dann müsste sich daraus, wenn sie mit überschüssigem, in Alkohol gelösten Natronhydrat gekocht würde, glycolsäures Natron bilden. Der Versuch lehrte aber, dass dem nicht so ist¹⁾. I själfva verket hade HEINTZ härmed gifvit det experimentella beviset för glykolsyrans enbasisitet, liksom namnet oxacetsyra visade, att han uppfattade dem riktigt, ehuru väl han, bunden vid typerna, hindrades att draga fulla konsekvensen af sina experiment. Vi hafva sålunda här ett exempel på, att typerna, så gagnande de än i många hänseenden varit, framför alt bidragande till den riktiga uppfattningen af de i nyare kemien så viktiga begreppen molekul och radikal, dock äfven kunde verka motsatsen, hvilket också var naturligt, då den förutsättning, som egentligen skulle gifva dem något vetenskapligt berättigande, nämligen att man med kemiska formler bör ytterst hafva till syfte att åskådliggöra atomernas lagring i molekulen, delvis åtminstone af denna skola förnekades såsom orimlig, hvartill kommer, att läran om atomernas ekvivalens först samtidigt af KEKULÉ och KOLBE började tydligare uttalas. Det behöfver knappast anmärkas, att med tillämpande häraf ofvanstående formler blifva fullt identiska.

Slutligen har HEINTZ af glykolsyran framställt den med de sammansatta eterarterna analoga föreningen acetoglykolsyra²⁾.

Öfvergå vi nu från oxyföreningarna till motsvarande, där svafvel verkar polart eller amfogen, så är det antagligt, att dessa föreningar böra visa en öfverensstämmelse på samma gång med de enbasiska syrorna och de positiva sulfhydraten, sulfiderna o. s. v.

Här föreligga dock icke så fullständiga uppgifter. För så vidt jag vet, äro inga andra undersökningar på detta område offentliggjorda än af CARIUS³⁾ och WISLECINUS⁴⁾ om monosulfoglykolsyran, af C. SCHACHT om den därmed homologa monosulfomjölksyran⁵⁾ samt af E. SCHULTZE och WISLECINUS om sulfidiglykolsyran. De förstnämnda visa i så måtto en öfverensstämmelse med merkaptanerna, att de vid lindrig oxidation öfvergå i sulfonsyror och gifva med merkaptanerna analoga kvicksilfverföreningar, hvarför äfven WISLECINUS gaf dem namnet merkaptoglykolsyror.

¹⁾ Chem. Centr. Bl. 1859, 859.

²⁾ Jahresber. d. Chemie 1862, 291.

³⁾ ibid. 1864, 293.

⁴⁾ Zeitschrift für Chemie VIII.

⁵⁾ ibid. 1862, 134.

Öfver de mot HEINTZ' oxacetsyror svarande sulfoföreningar hafva tvänne föregående meddelanden blifvit gjorda, ett af ERLMEYER och LISENKO¹⁾, hvarom mera längre fram, samt ett af prof. BLOMSTRAND²⁾, som genom sina försök ådagalade, att vid monoklorättiksyras inverkan på natriummerkaptider väl karakteriserbara syror erhållas, som vid vanlig temperatur äro flytande eller, såsom vid fenylföreningen, fasta och kristalliserbara, samt att särskildt kopparsalterna kristallisera väl. På hans uppmaning har jag fortsatt dessa försök, och har därvid hufvudsakligen haft till syfte, dels att lemna en karaktäristik öfver syrornas saltartade derivat, dels att försöka ådagalägga, i hvad mån de öfverensstämma med sulfidföreningarna af de enatomiga positiva radikalerna. Dessa utmärka sig liksom de enkla eterarterna för en stor beständighet och oförmågan att gifva några derivat i egentlig mening. En egenskap ha de gemensamt med alla eller med de flesta iakttagna föreningar, där svafvel verkar amfogen, den nämligen att genom oxiderande medels inflytande kunna upptaga 1 eller 2 at. syre i molekulen, såsom OEFELE och SAYTZEFF närmare genom försök ådagalagt för några af dem³⁾. Dessutom har OEFELE medelst jodetyl framställt de egendomliga och i sitt slag enstående sulfinbaserna⁴⁾, som jämte additionsprodukterna med kvicksilfverklorid m. fl. visa radikalens egenskap att vara omättad. Genom aktgifvande på dessa, nästan de enda hittills framställda föreningarna af sulfider, var icke blott riktningen af försöken gifven, utan äfven antagligt, att åtminstone de mot sulfonerna svarande föreningar genom användande af lämpligt oxidationsmedel skulle kunna erhållas. Mina försök hafva äfven visat, att detta är fallet, om nämligen oxidationen sker i alkalisk lösning.

Såsom utgångspunkt har jag i de flesta fall, däri följande prof. BLOMSTRANDS metod, valt eterföreningarna, hvilka blifvit framställda genom etylmonokloracetats inverkan på merkaptider.

Etylmonokloracetat har till största delen blifvit beredt genom att koka en blandning af 100 gm klorättiksyra, 80 gm absolut alkohol och omkring 15 gm konc. svafvelsyra. Efter halfva mängdens afdestillation fäldes alt samman med vatten, och den bildade etern tvättades och torkades. På detta sätt erhåller man i vigt

1) Zeitschrift für Chemie 1862, 134.

2) Ber. Chem. Ges. 4. 717.

3) Annalen der Chemie und Pharmacie LVI, 86.

4) ibid. 82.

lika mycket rå eter som använd syra. Efter 2-3 g:rs upprepad fraktionerad destillation öfvergick största delen vid 142° - 145° , hvilken fraktion betraktades såsom ren¹⁾.

Beträffande slutligen benämningen af dessa af mig framställda syror, så har jag valt det mot HEINTZ' oxacetsyra svarande namnet sulfacetsyra, däri hyllande den först af KOLBE förfäktade åsigten, att glykolsyrans egentliga namn bör vara oxyättiksyra, alldenstund den är ett radikalderivat af ättiksyran, och att den sålunda bör ställas till denna i samma förhållande, som oxybenzoesyra till benzoesyran själf. Det torde också knappast kunna förnekas, att glykolsyrans naturliga anknytningspunkt är ättiksyran, liksom äpple- och vinsyrans är bernstensyra. Att de det oaktadt blifvit ställda närmare glykolerna, torde till största delen hafva sin orsak i de typiska formlerna för dessa syror, hvilka mera öfverensstämma med dem för glykolerna än för ättiksyran, samt däri att de af glykolerna genom oxidation blifvit framställda.

Vid de organiska förbränningarna har användts kopparoxid med framför lagd kromsyrad blyoxid. Till absorbtionsmedel för kolsyra har jag begagnat barythydrat, hvilket, på ett lämpligt sätt beredt, enligt min och flere andras erfarenhet på härvarande laboratorium visat sig icke blott bekvämt utan äfven fullt motsvarande sitt ändamål. Jag har beredt det genom att fälla en klorbariumlösning med natronhydrat, hvilken metod gifver ett särdeles rikligt utbyte. Efter kristallvattnets aflägsnande genom stark torkning öfver öppen eld, sönderslås det i bönstora stycken, hvilka omedelbart före användandet fuktas hvardera med en droppe vatten. Emedan barythydratet vid kolsyreabsorbtionen sväller så starkt, att rör af så stor kaliber skulle erfordras, att de skulle blifva något för tunga för vägning, har jag i stället använt tvänne rör till formen lika med de gamla raka vattenabsorbtiionsrören vid organiska förbränningar. Dessa böjas med sina finare rörändar så, att de förenade med en ligatur komma att likna tvänne upp- och nedvända ölflaskor, som med sina mynningar äro förenade med ett rör. Det ena af dessa fylles öfverst och nederst med ett tunt lager klorkalcium och mellerst med bönstora stycken af på nyss nämnda sätt beredt barythydrat, det andra åter nederst med mera finkorniga stycken af

¹⁾ Temperaturuppgifterna öfver 120° äro här och i det följande gjorda med en termometer, som vid nästan normalt tryck (763 m. m.) visade i smältande is $+3,5^{\circ}$, helt och hållet i vattengas 105° , till 110° i naftalingas (pelarens öfre del 24°) visade den 221° . Frändrages dess missvisning, $+5^{\circ}$, så beräknas häraf naftalinens kokpunkt till $217,70^{\circ}$. Jag har därför städse dragit 5° från den temperatur, som termometern visade, och kallat den så erhållna för okorrigerad.

baryhydratet samt till sin öfre del med klorkalcium. Med användande af rör, hvars tjockare del är 45 cm. lång och 5 cm. i genomskärning, kommer vigten af det tyngsta icke att öfverstiga 60 gm. Ett sådant rör varar för omkring 8 analyser. Då det lättare rörets vikt för hvarje förbränning icke ökas med mer än högst 3 mgm., kan det bekvämt tareras, och dess varaktighet är naturligen mycket stor. Efter förbränningen af alkalialter har skeppet uttagits och fyllts med förut smält kaliumbikromat, åter inskjutits, hvarefter förbränningen å nyo fortsatts på vanligt sätt. De öfriga i föreningarna ingående beståndsdelar hafva blifvit bestämda enligt brukliga metoder, hvilka i den speciella redogörelsen skola antydas.

Fenylsulfacetsyra och derivat af densamma.

Det är redan förut nämnt, att eterföreningarna af denna och analoga syror uppkomma genom natriummerkaptiders reaktion på etylmonokloracetat. Fenylsulfhydrat, som således för erhållandet af ofvannämnda syra i närmaste hand utgör utgångspunkten, framställes uteslutande af fenylsulfonklorid. KEKULÉ's metod att framställa det genom fenol och fosforpentasulfid gifver icke blott ett ringa utbyte utan äfven en högst oren produkt, som i detta fall åtminstone svårigen kan användas. Från det vanligen föreskrifna sättet att reducera sulfonkloriden med zink och svafvelsyra har jag i så måtto afvikit, att jag såsom reduktionsmedel i stället använt tenn och klorvätesyra, hvarvid reduktionen sker icke blott på en ojämförligt kortare tid utan äfven vida fullständigare. Man förfar härvid enligt min erfarenhet bäst sålunda, att i en rymlig retort tenn en tid uppvärms med koncentrerad klorvätesyra, så att en viss mängd klorur bildas. Efter aflägsnande af elden under retorten tillsättes sulfonkloriden i små portioner, hvarvid utvecklas så mycket värme, att någon särskild uppvärmning är alldeles öfverflödig. Reduktionen tyckes härvid hufvudsakligen ske af tennkloruren, som öfvergår till oxyklorid. Sedan blandningen ytterligare blifvit kokad någon tid, utspädes den med vatten, hvarefter sulfhydratet öfverdestilleras med vattenångorna. Upphettas åter tenn och klorvätesyra till samman med en större mängd klorid, så sker reduktionen efter en tids uppvärmning ofta plötsligt och så våldsamt, att en del af retortens innehåll kastas ur den samma.

Natriumsulfphenylat framställes lämpligt för sitt ofvannämnda ändamål genom att till dess lösning i absolut alkohol sätta en ekvivalent mängd natrium¹⁾. Sättes nu

¹⁾ Natriumsulfphenylat, på det ena eller andra sättet framställt, har jag funnit vara vida obeständigare än af beskrifningar därpå tyckes framgå. Så t. ex. om man, såsom föreskrifves, upphettar det till öfverskjutande hydrats bortjagande, så undergår det förändring, så att det icke faller koksalt med klorättiketer. Äfvenså förhåller det sig vid en längre kokning i alkoholisk lösning. I den så förändrade merkaptiden har jag funnit en icke obetydlig mängd fenylbisulfid.

till den på detta sätt erhållna lösningen af merkaptiden en likaledes beräknad mängd etylmonokloracetat, så sker en liflig reaktion under stark värmeutveckling. Koksalt utfaller genast under bildandet af fenylsulfacetsyrans eter. Så förlöper, åtminstone till hufvudsaklig del, reaktionen, ty några biprodukter i märkbar mängd uppkomma icke. Sedan större delen af spriten blifvit aflägsnad, fäldes etern med vatten, torkades och destillerades, hvarvid, sedan ringa mängder af sulfhydrat och klorättiketer öfvergått, termometern steg raskt till 275° , mellan hvilken temperatur och 285° alt samman öfvergick såsom en gul illaluktande olja. För att ytterligare rena den samma och närmare bestämma kokpunkten, underkastades den en upprepad fraktionerad destillation, hvarvid hufvudmängden öfvergick vid 276° — 278° (okorrig.), som således är eterns kokpunkt. (Termometern var härvid i ånga till 130° , den öfriga pelarens temperatur 24° . Enligt KOPP's korrektionstabell beräknas häraf den verkliga kokpunkten till 279° — 281°).

Fullt ren erhåller man likvisst icke etern på detta sätt, ty, såsom sedermera skall visas, sönderdelas den partielt vid destillationen under bildandet af fenylsulfid, som därför kommer att förorena destillatet och gifva det sin obehagliga lukt. Renare erhåller man därför etern, genom att blott upphetta den till omkring 200° . Det vid högre kokpunkt öfvergående, som har högre spec. vikt och är mörkare till färgen, innehåller såsom hufvudmängd samma eter samt dessutom fenylsulfid, något bisulfid samt ett annat mörkfärgadt ämne, hvars sammansättning jag icke närmare kunnat bestämma. Medelst en alkoholisk kalilösning erhålles lätt kaliumsaltet af etern såsom en kristallinisk fällning. Saltet tvättas väl med alkohol, utpressas medelst en silduk, hvarefter lösningen befrias genom skakning med eter från ännu vidhängande föroreningar, som grumla den samma. Efter saltets omkristallisation erhålles genom utfällning fenylsulfacetsyran ren.

Fenylsulfacetsyra $\text{H.O.CO.CH}^2.\text{S.C}^6\text{H}^5$.

Alldenstund denna syra på ofvannämnda sätt erhålles fullkomligt ren, kan den lämpligen tjäna såsom utgångspunkt vid framställningen af dess öfriga föreningar. Om man till en koncentrerad kall lösning af kaliumsaltet sätter klorvätesyra, så fällles syran i fint fördelade oljepartiklar, hvilka inom kort utkristallisera och komma hela massan att stelna. Är lösningen åter utspädd och varm, så kan syran vid långsam afsvålning fås att kristallisera i tums långa, tunna men breda prismor. Kristallerna, som sakna kristallvatten, äro matt sidenglänsande, hårda och ganska spröda, så att de låta pulverisera sig. Dess smältpunkt är $43,5^{\circ}$, fullt smält stelnar

den icke åter förr än vid 28° . I alkohol och eter löses den i alla förhållanden, i kallt vatten föga, hvaremot varmt löser icke så obetydliga mängder däraf. Dess lösning reagerar starkt surt. Den kan icke förflygtigas osönderdelad, men öfvergår dock i ringa mängd med vattenångor. Upphettad i ett i den ena ändan slutet glasrör, börjar den så småningom att sönderdelas, utan att dock svärtas, samt afgifver därvid högst vidrigt luktande sönderdelningsprodukter, hvilka icke äro närmare undersökta. För öfrigt är den mycket beständig. Den tåler sålunda oförändrad kokning med utspädda syror. Dess kaliumsalt sönderdelas icke vid kokning med kalihydrat och afficeras icke en gång vid smältning därmed. Syran löses lätt i ättiksyra.

Den kristalliserade och därefter smälta syran gaf vid analys följande resultat.

- I. 0,244 grm gaf vid förbränning 0,510 grm kolsyra och 0,109 grm vatten.
 II. 0,498 grm gaf vid glödgnung med kalihydrat och salpeter 0,7045 grm svafvelsyrad baryt.

	Beräknadt		Funnet	
			I.	II.
C ^s	96	57,14	57,00	—
H ^s	8	4,76	4,96	—
S	32	19,05	—	19,41
O ^a	32	19,05	—	—
	168	100,00.		

Fenylsulfacetsyrade salter.

Dessa äro i allmänhet svår- eller olösliga i vatten, i alkohol nära olösliga. Med undantag af kopparsaltet äro de under 100° beständiga, börja vid omkring 200° att svärtas och afgifva då surt och vidrigt luktande sönderdelningsprodukter, liksom syran själf. Med undantag af de alkaliska salterna kristallisera de flesta i vatten lösliga med kristallvatten. Af salpetersyra angripas de ganska häftigt, och lösningarna blifva därigenom intensivt gula. Glödgade lemna de såsom återstod kol och en blandning af oxid och svafvelmetall utan pösning.

Kaliumsaltet $\text{K.O.CO.C}_6\text{H}_5\text{S.C}_6\text{H}_5$. Detta salt erhålles, såsom nyss nämndes, af etern medelst kalihydrat i alkoholisk lösning. Reaktionen försiggår under stark värmeutveckling, och det hela stelnar nästan genast af det i fina nålar utkristalliserande kaliumsaltet. Efter en omsorgsfullare rengöring på ofvan nämnda sätt och omkristallisering erhålles det fullkomligt rent. Efter afdunstning i värme utkristalliserar saltet vid afsvälning i voluminösa, starkt sidenglänsande massor, utgörande sammanhopningar af högst fina kristallnålar. Det är ganska svårlösligt i kallt, men betydligt lättlösligare i varmt vatten. I kokande alkohol är det något, fast obetyd-

ligt lösligt och kristalliserar därur vid afsvalning på samma sätt. Saltet saknar kristallvatten, är mycket beständigt, i hetta osmältbart och svärtas vid upphettning icke förr än vid omkring 200°.

- I. 0,360 grm gaf vid förbränning 0,613 grm kolsyra och 0,117 grm vatten.
- II. 0,586 grm gaf, efter oxidation med salpetersyra och afrykning med svafvelsyra, 0,245 grm kaliumsulfat.
- III. 0,254 grm gaf efter glödgning med kalihydrat och salpeter 0,293 grm bariumsulfat.

	Beräknadt		Funnet		
			I.	II.	III.
K	39,1	18,97	—	18,76	—
C ^s	96	46,58	46,44	—	—
H ⁷	7	3,39	3,61	—	—
S	32	15,53	—	—	15,83
O ²	32	15,53	—	—	—
	206,1	100,00.			

Såsom nämdt, innehåller det vid eterns framställning vid högre kokpunkt öfvergående såsom hufvudsaklig mängd samma eter. Vid tillsats af alkoholisk kalilösning härtill erhålles, förutom kaliumsaltet, fenylsulfid(?) och bisulfid, ett i vatten, eter och alkohol med mörk färg lösligt ämne, som med de flesta tunga metallsalter gifver amorfa fällningar. Dess mängd har dock varit så ringa, att ingen närmare ingående undersökning därpå kunnat anställas. Förorenadt i ringa mängd af detta ämne kristalliserar kaliumsaltet på annat sätt, nämligen i vårtlika kristallsammangyttringar.

Natriumsaltet $\text{Na.O.CO.CH}^2.\text{S.C}^6\text{H}^5$. Erhålles på motsvarande sätt som kaliumsaltet, eller ännu bättre af bariumsaltet genom jämn sönderdelning medelst natriumkarbonat. Äfven har det framställts genom att till en lösning af natriummonokloracetat sätta en alkoholisk lösning af natriumsulfphenylat, då saltet genast bildas under stark värmeutveckling och utfaller därvid i små, fina nålar, som komma hela massan att stelna. Det renas därefter på samma sätt som kaliumsaltet. Denna metod för framställningen af syran och dess derivat har åtskilliga fördelar framför den förra, då den gifver ett åtminstone tillnärmelsevis lika rikligt utbyte och är betydligt enklare. Det rena saltet kristalliserar vid afdunstning i vacuum i vårtlika kruster. Dess löslighet är den samma som kaliumsaltets, och liksom detta är det vattenfritt. Det saknar sidenglansen.

0,323 grm gaf vid oxidation med salpetersyra, glödning och afrykning med svafvelsyra 0,123 grm natriumsulfat.

	Beräknadt		Funnet
Na	23	12,11	12,33
C ⁸ H ⁷ SO ²	167	87,89	—
	190	100,00	

Ammoniumsaltet. Genom att mätta den fria syran med ammoniak och afdunsta i vacuum, afsätter saltet sig slutligen i tunna kruster. Vid upphettning öfver 400° börjar det att smälta under sönderdelning.

Silfversaltet Ag.O.CO.CH².S.C⁶H⁵+H²O. Erhålles såsom en hvit kristallinisk fällning genom att till en lösning af kaliumsaltet sätta silfvernitratt. Genom omkristallisation ur kokande vatten kan det erhållas i tämligen långa, fina, glänsande nålar, ehuru större delen af saltet därvid sönderdelas. Liksom samma salt af etylsulfacetsyra kristalliserar det med en mol. kristallvatten.

0,2695 grm salt gaf vid förbränning 0,322 grm kolsyra och 0,079 grm vatten samt lemnade 0,0975 grm i vätgas reduceradt silfver.

	Beräknadt		Funnet
Ag	108	36,86	36,92
C ⁸	96	32,77	32,58
H ⁷	7	2,39	—
S	32	10,92	—
O ²	32	10,92	—
H ² O	18	6,14	—
(H ³)	9	3,07	3,24
	293	100,00	

Bariumsaltet Ba.(O.CO.CH².S.C⁶H⁵)². Erhålles renast genom att lösa syran i barythydrat. Efter afdunstning i värme utkristalliserar det vid afsvälning liksom kaliumsaltet i voluminösa massor af fina, glänsande kristallnålar. I kallt vatten är det svårlösligare än kaliumsaltet, i varmt vatten löses det däremot ganska lätt. Liksom kalium- och natriumsalterna kristalliserar det utan kristallvatten och är i värme osmältbart.

I. 0,3715 grm salt gaf vid förbränning 0,553 grm kolsyra och 0,105 grm vatten.

II. 0,3875 grm salt gaf 0,193 grm svafvelsyrad baryt.

	Beräknadt		Funnet	
			I.	II.
Ba	137	29,09	29,28	—
C ¹⁶	192	40,76	—	40,59
H ¹⁴	14	2,97	—	3,14
S ²	64	13,59	—	—
O ⁴	64	13,59	—	—
	471	100,00		

Vid eterns kokning med baryhydrat erhålles samma salt, dock förorenadt, hvilket förorsakar samma förhållande med afseende på dess kristallisation som hos kaliumsaltet, nämligen att det kristalliserar i vårtormiga massor. Analyser af det så erhållna saltet gåfvo följande resultat.

- I. 0,647 grm salt gaf 0,943 grm kolsyra, motsvarande 39,72 proc. kol, och 0,179 grm vatten, motsvarande 3,07 proc. väte.
- II. 0,647 grm salt gaf 0,326 grm bariumsulfat, motsvarande 29,63 proc. barium.

Kalciumsaltet $\text{Ca}(\text{O.CO.CH}^2.\text{S.C}^6\text{H}^5)^2$. Erhålles genom att lösa syran i kalkhydrat eller afdunsta ekvivalenta mängder af kaliumsalt och klorkalcium. Vid frivillig afdunstning eller öfver svafvelsyra anskjuter saltet i stora kristallsammangyttringar med sneda, tafvelformiga kristallindivider. Saltets löslighet är ungetär den samma som hos kaliumsaltet. Det saknar kristallvatten och är i värme osmältbart.

0,5405 grm salt gaf 0,137 grm kolsyrad kalk.

	Beräknadt		Funnet
Ca	40	10,69	10,14
$\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{S}^2\text{O}^4$	334	89,31	—
	374	100,00	

Blysaltet $\text{Pb}(\text{O.CO.CH}^2.\text{S.C}^6\text{H}^5)^2$. Uppkommer såsom en hvit amorf fällning, som genast sammanbakar sig till särdeles hårda och spröda klumpar, om kalium- eller bariumsaltet försättes med ett lösligt blysalt. Vid uppvärmning mellan händerna mjuknar det och kan dragas i långa, glänsande trådar. Det smälter redan vid 50° utan att sönderdelas, och ur denna lösning afsätter sig efter någon tid en ringa mängd af saltet i fina, nålformiga kristaller.

I. 0,871 grm salt, afbrökt med svafvelsyra, gaf 0,481 grm blyulfat.

II. 0,6055 grm salt, löst i ättiksyra och fäldt med svafvelsyra och alkohol, gaf 0,339 grm blyulfat.

	Beräknadt		Funnet	
			I.	II.
Pb	207	38,26	37,73	38,25
$\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{S}^2\text{O}^4$	334	61,74	—	—
	541	100,00		

Magnesiumsaltet $\text{Mg}(\text{O.CO.CH}^2.\text{S.C}^6\text{H}^5)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. Erhålles bäst genom att koka syran med vatten och kolsyrad magnesia. Vid frivillig afdunstning eller i vacuum kristalliserar det i sammangyttringar af små glänsande taflo, ordnade ungefär som fjällen i en kotte. Saltet är något lättlösligare än kaliumsaltet, osmältbart och tåler en temperatur af nära 200° , innan det svärtas.

I. 0,854 grm lufttorkadt salt förlorade öfver svafvelsyra 0,016 grm samt gaf ytterligare vid 110° 0,097 grm vatten.

II. 0,298 grm lufttorkadt salt förlorade öfver svafvelsyra 0,0255 grm samt gaf vid 110° 0,015 grm vatten.

III. 0,192 grm, vid 110° torkadt salt, gaf vid oxidation med salpetersyra, glödning och tillsats af svafvelsyra 0,070 grm magnesiumsulfat.

		Funnet		
		I.	II.	III.
	Beräknadt			
Mg	24 5,82	—	—	6,33
C ¹⁶ H ¹⁴ S ² O ⁴	334 81,07	—	—	—
3H ² O	54 13,11	13,23	13,59	—
	412 100,00.			

Vid låg temperatur, omkring 10°, erhöles ett salt, hvars vattenhalt närmare öfverensstämde med 5 mol. vatten.

Zinksaltet $\text{Zn}(\text{O.CO.CH}^2.\text{S.C}^0\text{H}^5)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Om till en varm lösning af kaliumsaltet sättes zinksulfat, så utkristalliserar vid afsvälning detta salt i nästan tums-långa, fina, sidenglänsande nålar från en punkt solfjäderformigt divergerande. Saltet smälter redan i vattenbads värme till en färglös massa, som vid afsvälning blir mycket hård. Det förlorar icke sitt kristallvatten öfver svafvelsyra, men fullständigt vid 100°.

I. 0,259 grm gaf vid 100° 0,021 grm vatten.

II. 0,735 grm gaf vid 100° 0,059 grm vatten.

III. 0,3765 grm vattenfritt salt gaf vid förbränning 0,661 grm kolsyra och 0,124 grm vatten.

		Funnet		
		I.	II.	III.
	Beräknadt			
Zn	65,2 14,99	—	—	—
C ¹⁶	192 44,11	—	—	43,93
H ¹⁴	14 3,21	—	—	3,33
S ²	64 14,71	—	—	—
O ⁴	64 14,71	—	—	—
2H ² O	36 8,27	8,11	8,03	—
	435,2 100,00.			

Kadmiumsaltet $\text{Cd}(\text{O.CO.CH}^2.\text{S.C}^6\text{H}^5)^2 + \text{H}^2\text{O}$. Detta salt utkristalliserar genast i starkt glänsande, voluminösa, fjällika massor, om lösningarne af kaliumsaltet och ett kadmiumsalt blandas. Vid omkristallisation ur kokande vatten, i hvilket det är betydligt lösligare, erhålles det rent. Vid något öfver 100° smälter det till en färglös, glaslik massa. Saltet förlorar icke sitt kristallvatten öfver svafvelsyra.

I. 0,315 grm gaf vid 100° 0,012 grm vatten.

II. 0,291 grm vattenfritt salt gaf, löst i ättiksyra och fäldt med vätesvafva, 0,092 grm svafvelkadmium.

III. 0,449 grm gaf vid glödning med kalihydrat och salpeter 0,461 grm svafvelsyrad baryt.

IV. 0,2225 grm gaf vid förbränning 0,336 grm kolsyra och 0,075 grm vatten.

			Funnet			
	Beräknadt		I.	II.	III.	IV.
Cd	112	24,14	—	23,63	—	—
C ¹⁶	192	41,38	—	—	—	41,17
H ¹⁴	14	3,02	—	—	—	—
(H ¹⁶	16	3,44)	—	—	—	3,74
S ²	64	13,79	—	—	14,10	—
O ⁴	64	13,79	—	—	—	—
H ² O	18	3,88	3,81	—	—	—
	464	100,00.				

Mangansaltet $\text{Mn}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{S}.\text{C}^6\text{H}^5)^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. Om en lösning af ekvivalenta mängder kaliumsalt och manganklorur utsätts för frivillig afdunstning, så kristalliserar detta salt i stora glänsande kristallsammangyttringar af snedt tafvelformiga kristallindivider. I värme däremot grumlas lösningen och afsätter hinnor på ytan. Det smälter vid 100° och börjar redan då att sönderdelas. Vattenfritt är saltet nästan olösligt.

Bland kristallerna iakttogos äfven några få väl utbildade med en mera prismatisk form, som voro stjärnformigt sammanväxta till ett helt. Vid med dem företagen analys erhöles följande resultat:

I. 0,341 grm af det först nämnda saltet gaf vid 85° 0,064 grm vatten.

II. 0,453 grm af samma salt gaf vid 90° 0,086 grm vatten.

III. 0,296 grm af det andra saltet gaf vid 100° 0,014 grm vatten samt därefter vid förbränning 0,492 grm kolsyra och 0,1045 grm vatten.

			Funnet		
	Beräknadt		I.	II.	III.
Mn	55	13,52	—	—	—
C ¹⁶	192	47,18	—	—	45,34
H ¹⁴	14	3,44	—	—	3,92
S ²	64	15,72	—	—	—
O ⁴	64	15,72	—	—	—
H ² O	18	4,42	—	—	4,73
(5H ² O	90	18,79)	18,77	18,98	—
	407	100,00.			

Kopparsaltet $\text{Cu}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{S}.\text{C}^6\text{H}^5)^2$. Detta salt är för syran särdeles karakteristiskt. Det erhålles såsom en amorf, vackert gräsgrön fällning medelst ett kopparsalt och lösningen af något af syrans salter. I kallt vatten löses det i ringa mängd med samma färg. Ur denna lösning afsätter sig efter någon tid en amorf fällning med något blåaktig färgton, som att döma af en analys däraf är ett basiskt salt.

Det först fälda gröna saltet har ringa beständighet. Om det sålunda i fuktigt tillstånd en tid utsättes för luftens inflytande, så bildar det så småningom klibbiga massor, som, tvättade med alkohol, kvarlemnade nyss omtalade blåa basiska salt. Samma förlopp försiggår, om saltet uppvärms med vatten. Det smälter då till en tjärlik, illaluktande massa, som vid afsvälning åter blir fast och afsätter det blåa saltet på sin yta såsom ett ockerlikt öfverdrag. Efter en längre tids uppvärmning med vatten öfvergår det nästan fullständigt till det basiska saltet, som kan renas genom uttvättning med alkohol. Likväl har det icke något utseende, som hänthyer på fullt konstant sammansättning, hvarför jag icke gjort några analyser däraf.

Det ursprungliga gröna saltet löses lätt med djupblå färg i ammoniak, ur hvilken lösning ganska väl utbildade prismatiska kristaller af koppar-ammoniaksalt afsätta sig vid afdunstning i vacuum.

0,802 grm af det gröna saltet gaf 0,156 grm kopparoxid.

	Beräknadt		Funnet
Cu	63,4	15,95	15,54
C ¹⁶ H ¹⁴ S ² O ⁴	334	84,05	—
	397,4	100,00.	

Nickel- och Koboltsalterna. Dessa kristallisera icke, utan afsätta sig såsom hinnor på ytan, vare sig lösningen uppvärms eller afdunstas i vacuum. Efter vattnets aflägsnande medelst kokning bilda salterna amorfa, i vatten nästan olösliga massor.

Aluminiumsaltet. Medelst en alunlösning erhålles detta salt såsom en amorf, hvit fällning, som genast sammanbakar sig i stora klumpar.

Med järnoxid- och kromoxidsalt erhållas röda och gröna amorfa fällningar. Platinaklorid och kvicksilversalter förorsaka äfven amorfa fällningar.

Etylfenylsulfacetat (C²H⁵.O.CO.CH².S.C⁶H⁵). Dess framställning är redan i det föregående omtalad. Det är olösligt i vatten, men lätt lösligt i alkohol, eter, kolväfla, benzol och kloroform. Dess kokpunkt är som nämndes 276°—278°. Vid anställd jämförelse mellan vigtsmängderna af hufvud- och bifractionen iaktogs, att vid ofta upprepad fraktionering mängden af den senare något tilltog i förhållande till den förra, äfvensom att färgen blef något mörkare. Det fans sålunda skäl för antagandet, att en partiell sönderdelning vid destillationen egde rum. För att häri få full visshet, framställde jag den fullt rena etern genom att en längre tid i en retort med uppåtvänt kylrör koka en lösning af den fullt rena syran i absolut alkohol efter tillsats af några droppar konc. svafvelsyra. Sålunda framställd har etern en gul färg och en sötaktig, aromatisk, men just icke obehaglig lukt, som är starkt

vidhängande, påminnande svagt om ättiketer. Genom tillsats af alkoholisk kalilösning erhöles häraf kaliumsaltet utan några biprodukter. Etern var sålunda antagligen fullkomligt ren, hvarför jag ansåg någon särskild analys däraf icke vara behöflig. Destilleras den på detta sätt erhållna etern, så erhålles ett destillat, som har samma obehagliga lukt som den på först omtalade sätt framställda. Det lider sålunda intet tvifvel, att icke etern vid dess kokpunktstemperatur partielt sönderdelas, och att därvid föreningar af lägre kolhalt uppkomma, hvilket framgår af nedannämde analyser af olika delar af hufvudfraktionen, som jämte flere här icke utsatta konstant visade en något för ringa halt af kol. Det är sålunda sannolikt sönderdelningsprodukterna af etern, som förorsaka den mörka färgen vid ofta upprepade destillationer. De ringa mängder af bisulfid, som förorenade den destillerade etern, härleda sig sannolikt icke från dess, utan från natriumsulfenylatets sönderdelning.

Eterns spec. vikt vid $+4^{\circ}$ är 4,1360, vid $+15^{\circ}$ 4,1269, alt jämfördt med vatten af 4° . På grund af följande tal kunna utvidgningskoefficienterna mellan 5° och 93° beräknas. Lika volumer af etern (glasets utvidgning oberäknad) vägde vid

gradtal	vikt i grm	utvidgn. koeff. (glasets inberäknad)
$4,5^{\circ}$	16,4853	0,000799
15°	16,3527	0,000745
26°	16,2245	0,000801
32°	16,1495	0,000934
93°	15,3037	0,000901
5° - 93°	—	—

Härur härledes följande allmänna formel, gällande för temperaturer mellan 0° och 100° : $V_t = V_0 (1 + 0,0006255 t + 0,000002559 t^2)$.

Den af klorättiketern direkt erhållna etern gaf vid analys följande resultat, hvarvid användts material af flera särskilda framställningar.

- I. 0,208 grm gaf vid förbränning 0,463 grm kolsyra och 0,120 grm vatten.
- II. 0,2335 grm gaf 0,519 grm kolsyra och 0,147 grm vatten.
- III. 0,247 grm gaf 0,548 grm kolsyra och 0,145 grm vatten.
- IV. 0,278 grm gaf 0,622 kolsyra och 0,152 grm vatten.

		Funnet			
	Beräknadt	I.	II.	III.	IV.
C ¹⁰	120 61,22	60,71	60,61	60,50	61,02
H ¹²	12 6,12	6,41	6,99	6,52	6,07
S	32 16,33	—	—	—	—
O ²	32 16,33	—	—	—	—
	196 100,00.				

Fenylsulfacetamid $\text{H}^2\text{N}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{S}.\text{C}^6\text{H}^5$. Erhålles lätt genom att skaka etern med en mättad vattenlösning af ammoniak, hvarvid inom kort hela massan stelnar af den i fina nålar utkristalliserande amiden. Genom omkristallisation ur alkohol erhålles den ren. Kristallerna utgöras af små, men väl utbildade, färglösa taflor, hvilka synas tillhöra det rombiska systemet. Vid 104° smälta de till en färglös olja. De lösas lätt i alkohol, mindre lätt i vatten, hvarur vid afsvälning vackert förgrenade, ytterst fina nålar utkristallisera. I eter löses den föga. Kokad med kvicksilfveroxid lemnar den vid afsvälning en amorf fällning, innehållande kvicksilfver. För öfvigt synes den vara indifferent.

0,2855 grm gaf vid förbränning 0,606 grm kolsyra och 0,138 grm vatten.

	Beräknadt		Funnet
N	14	8,38	—
C ^s	96	57,48	57,85
H ⁹	9	5,38	5,33
S	32	19,17	—
O	16	9,59	—
	167	100,00.	

Jods och broms förhållande till fenylsulfacetsyra. Huruvida organiska föreningar, innehållande amfogent svafvel, kunna med haloiderna bilda additionsprodukter, är, för så vidt jag vet, endast i ett fall känt. CAHOUS erhöill nämligen af metylsulfid och brom föreningen $\text{Me}^2\text{S}.\text{Br}^2$ ¹⁾. Metylsulfid är väl också onekligen, såsom CAHOUS säger, den lämpligaste föreningen för anställandet af dylika försök, såsom innehållande den på samma gång mest positiva och enklast sammansatta radikalen. Med kännedom om själfva svaflets förhållande till haloiderna och den jätta dissocierbarheten af deras föreningar, har man dock skäl att tro, att dylika föreningar, om än framställbara, likväl ega föga beständighet.

Det tyckes vara en allmän lag, att vid direkt inverkan af jod på organiska substanser jodsubstitutionsprodukter blott då erhållas, när den bildade jodvätesyran på samma gång elimineras, såsom t. ex. om en blandning af jod och jodvätesyra användes, om jod inverkar på baser eller vid närvaro af kvicksilfveroxid. På grund häraf kan jod anses såsom den lämpligaste af haloiderna vid sådana försöks anställande, då man vill undvika substitution.

Om lika mol. jod och etylfenylsulfacetat blandas under tillsats af något vatten, så löses visserligen joden i etern, dock utan att någon reaktion synes försiggå,

¹⁾ Annal. d. Chemie u. Pharm. 135, 355.

eller annat än att jod af vattnet upptages. Vid uppvärmning i vattenbad bortgår så småningom nästan all joden. Efter tillsats af alkoholiskt kali erhålles kaliumfenylsulfacetat med dess karaktäristiska reaktioner. Det framgår nu visserligen icke af detta ofullständiga försök, att etern helt och hållet saknar förmågan att binda jod, men om detta kan ske, så måste dock denna förening vara ganska obeständig.

Äfven hafva försök med brom blifvit gjorda. Om till etern, löst i kolsvafva, sättes brom i samma förhållande som jod, så sker en ganska liflig reaktion. Efter kolsvafvlans afdunstning återstår en mera mörkfärgad eter, vid hvars behandling med alkoholisk kalilösning ett kaliumsalt erhöles, som utföll på samma sätt som kaliumfenylsulfacetat. Följande analyser af den här af erhållna syran visa, att det var *monobromfenylsulfacetsyra* $\text{H.O.CO.CH}^2.\text{S.C}^6\text{H}^4\text{Br}$.

I. 0,2305 grm gaf vid förbränning 0,069 grm vatten och 0,329 grm kolsyra.

II. 0,174 grm gaf vid glödgnng med kalihydrat och salpeter 0,135 grm bromsilfver och 0,160 grm svafvelsyrad baryt.

	Beräknadt		Funnet	
C ⁴	96	38,86	38,93	—
H ¹	7	2,83	3,32	—
O ²	32	12,96	—	—
S	32	12,96	—	12,62
Br	80	32,39	—	33,02
	247	100,00.		

En brom- och svafvelbestämning i kaliumsaltet gaf liknande resultat.

Syrans smältpunkt är 112°. Den löses mycket svårt äfven i varmt vatten och utfaller vid afsvälning i små glänsande nålar. Några isomera syror har jag härvid icke iakttagit; åtminstone visade flere olika försök samma smältpunkt hos syran. Dess salter likna, så vidt det blifvit iakttaget, de fenylsulfacetsyrade.

Etylsulfacetsyra och dess derivat.

Gången af framställningen af denna syra har i det närmaste varit den samma som vid fenylsulfacetsyran. Men innan dess framställning här närmare utföres, vill jag nämna några ord om en påbörjad undersökning af natriumsulfetylat.

Merkaptiden har framstälts genom att upplösa natrium i etylsulfhydrat, vid lindrig värme afdestillera öfverskottet af sulfhydrat och åter behandla destillatet på samma

sätt. För att aflägsna oangripna bitar af natrium, siktades den luckra massan skyndsamt genom en fin sikt och förvarades därefter i ett väl slutet kärl.

Uppgifterna på kalium- och natriummerkaptidernas beständighet afvika något från hvarandra. ZEISE¹⁾ angifver sålunda, att de utan sönderdelning kunna upphettas långt öfver 400°, KOLBE åter, att de blott kunna upphettas till 400°. Jag har funnit, att, om natriummerkaptid upphettas en kort tid i en långsam ström af torr luft, under det termometern så småningom stiger från 80° till 400°, illaluktande föreningar alt jämt bortgå, och den förut så luckra massan skrupnar i hop. Vid högre temperatur svärtas den utan att egentligen förut smälta. Om nu till en alkoholisk eller vattenlösning af den så upphettade merkaptiden sättes blyacetat, så erhålles en hvit fällning, då däremot den oförändrade gifver gul fällning. Genom kokning af dess alkoholiska lösning undergår merkaptiden samma eller en liknande förändring, hvarvid tiden dock har något inflytande, ty vid blott uppkokning erhålles med blyacetat en gul fällning. Utsatt för luften sänderflyter den med stor hastighet. Det är sålunda otvifvelaktigt, att natriummerkaptid så väl i värme som i lösning hastigt nog undergår förändring. Äfven mot klorättiketer förhåller sig den sålunda förändrade merkaptiden annorlunda, i det den därmed i alkoholisk lösning icke gifver någon fällning af klornatrium, men vid tillsats af vatten en fullständig lösning.

Om alkoholiska lösningar af klorättiketer och oförändradt natriumsulfetylat blandas, så sker en stark värmeutveckling, och klornatrium utfaller. Efter alkoholens afdestillering fälades den bildade etern af etylsulfacetsyra med vatten. Ehuru väl flere försök gjordes, var det dock påfallande, att långt ifrån hälften af den beräknade vigtsmängden eter erhöles. Anledningen till detta förhållande ansåg jag därför möjligen ligga i den nyss omtalade obeständigheten hos natriummerkaptiden, hvilket föranledde mig, att i så måtto förändra metoden, att merkaptiden i små portioner sattes till en eterlösning af etylmonokloracetat. Den härvid bildade koksaltfällningen frånfiltrerades och vägdes, då dess vikt befans vara blott omkring en tredjedel af den beräknade, hvilket äfven var förhållandet med den eter, som ur filtratet frånskildes. Hufvudreaktionen måste således gå i en annan riktning och gifva upphof till en i vatten löslig förening, ehuru väl jag icke lyckats komma den på spåren, alldenstund mitt material genom dessa försök blifvit uttömdt, och jag ty värr, utom etern, blott tagit vara på en ringa del af de öfriga produkterna. Den

¹⁾ Jmfr Neues Handwörterbuch d. Chemie och KOLBE's Lehrbuch d. Chemie.

kan visserligen tänkas försiggå på flere sätt. Så vore det t. ex. möjligt, att merkaptiden kunde verka saponifierande på klorättiketer, hvarför den omständigheten kunde tala, att den alkohol, som frändestilleras den bildade etern, gifver med kvicksilfverklorid en stark fällning och sålunda innehåller etylsulfid eller -sulfhydrat; men då jag likväl har skäl att antaga, att natriummerkaptid icke är $\text{Na.S.C}^2\text{H}^5$, utan detta plus en viss mängd sulfhydrat, så kan det likväl härstamma från detta. Vid afdestning af det vatten, hvarmed etern fälles, och efter extraktion med alkohol, erhålles en halfflytande, genomskinlig och illaluktande massa, hvars lösning afsätter så småningom efter tillsats af kopparacetat en fällning af, såsom det synes, ett kopparoxidulsalt, som med klorvätesyra utvecklar en merkaptanlik lukt. Äfven med silfver- och blysalter erhållas fällningar. Då det likväl är högst tvifvelaktigt, om de så erhållna fällningarna äro enkla salter och icke en blandning af sådana, så har jag icke gjort någon analys af dem. Glykolsyra har icke kunnat påvisas ej heller med säkerhet etylsulfacetsyra.

Efter torkning underkastades etylsulfacetsyretern en upprepad fraktionerad destillation, hvarvid hufvudmängden öfvergick vid 187° – 189° såsom en färglös olja. Utom något oförändrad klorättiketer erhöles inga andra biprodukter i betydligare mängd. Hufvudfraktionen omdestillerades flere gånger, ständigt med samma resultat, så att någon partiel sönderdelning härvid icke eger rum.

Såsom i inledningen har blifvit omnämndt, föreligger en uppsats öfver ett påbörjadt arbete af ERLÉNMEYER och LICENKO öfver samma eter, hvilken de framställt genom att upphetta etylmonokloracetat med natriummerkaptid i ett tillblåst glaströr till 400° , hvarefter massan behandlats med vatten, och den afskilda etern torkats och destillerats fraktionerad. För att anföra uppsatsens egna ord, lyder den vidare som följer: "Es konnte kein constanter Siedpunct erreicht werden. Die Flüssigkeit schien sich zu zersetzen. Die Rectification wurde daher in einem gleichbleibenden trockenen Kohlensäurestrom vorgenommen. Das eingesenkte Thermometer stieg auf 400° und blieb dabei ziemlich constant längere Zeit stehen. Die dabei überdestillirende Flüssigkeit war von schwach gelber Farbe und zeigte einen aetherischen Geruch, der zwar an den von Schwefelverbindungen erinnerte, aber keineswegs unangenehm war". Härefter följer en analys, hvars resultat fullkomligt öfverensstämmer med det för etylsulfacetsyretern beräknade. Det lider på grund häraf knappast något tvifvel, att icke här föreligga tvänne isomera föreningar. För att kontrollera hans försök, lät jag äfven monokloracetat omedelbart inverka på na-

triummerkaptid. Ehuru härvid blott droppe för droppe af etern tillsattes, skedde likväl för hvarje gång en nästan explosionsartad reaktion, och slutligen återstod en mörk massa, som vid tillsats af vatten gaf en mörk ogenomskinlig, illaluktande lösning och blott några droppar olja. Användes vid försöket den ofvannämde förändrade merkaptiden, så försiggår ingen reaktion vid vanlig temperatur. Om de där- emot upphettas till samman i tillblåst glaströr till 400° och för öfrigt förfares efter det Erlenmeyerska försöket, så erhålles ett med detta enligt beskrifningen öfverensstämmande resultat, för så vidt nämligen jag kunnat sluta därtill af den ringa kvantitet, jag vid försöket användt. Den därvid erhållna etern har jag dock icke analyserat. Dock tyckes emellertid häraf framgå såsom antagligt, att ERLENMEYER vid sina försök användt en dylik förändrad merkaptid.

Om det vore tillåtet att antaga, att formeln för natriummerkaptid, i enlighet med WANKLYN's åsigt om natriumetylat¹⁾, bör vara $\text{H.S.C}^2\text{H}^4\text{Na}$, eller att i natriummerkaptid en sådan omlagring lätt kunde ske, så vore visserligen möjligheten gifven till förklaring så väl af dessa isomerier, som af det omtalade ringa utbytet af etylsulfacetsyretern, men då WANKLYN's antagande genom LAUBENHEIMER's nyligen skedda undersökningar²⁾ blifvit gjordt ännu mera hypotetiskt, så finnes intet, som berättigar härtill, och dessa fakta få sålunda tils vidare stå såsom oförklarade. Huru än med saken förhåller sig, så tyckes det vara visst, att så väl natriumetylat som -sulfetylat visa ett egendomligt förhållande till sammansatta eterarter.

Etylsulfacetsyra $\text{H.O.CO.CH}^2.\text{S.C}^2\text{H}^5$.

Utgångspunkten för framställningen af så väl denna syra som dess öfriga föreningar har uteslutande varit dess eter. Genom brist på materiel har jag icke varit i tillfälle att undersöka den andra metoden, att låta natriummonokloracetat inverka på natriumsulfetylat, hvilken antagligen gifver ett bättre utbyte.

Kokas etylsulfacetsyretern med en lösning af barythydrat, eller ännu bättre, upphettas den därmed i tillblåst glaströr till 400° , så erhålles, efter bortskaffande af öfverskottet af barythydrat genom kolsyra, barytsaltet af nämnda syra. Af detta har den fria syran framstälts genom att utfälla metallen med svafvelsyra i ringa öfverskott, därefter digererera med något blykarbonat och åter utfälla blyet med vätesvafva. Efter filtrering och afdunstning först i vattenbad och sedan i vacuum en längre tid erhålles syran såsom en tunnflytande, färglös olja, som icke kunde erhållas kristalliserad. I

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 150, 200.

²⁾ Ibid. 164, 280.

alkohol och eter är den lättlöslig och likaså i vatten, hvori den dock icke löses i alla förhållanden. Den har en lukt, som påminner något om ättiksyran, fast den är mera mild och aromatisk. Dess lösning reagerar starkt sur. Syran kan icke förflygtigas osönderdelad, men den öfvergår dock i stor mängd med vattenångor. Vid sönderdelning afgifver den illaluktande gaser, liksom dess salter. I afseende på beständighet liknar den för öfrigt fenylsulfacetsyran.

Etylsulfacetsyrade salter.

Dessa äro nästan utan undantag ytterst lättlösta i vatten och äfven i alkohol. Vid upphettning äro de icke så beständiga som de fenylsulfacetsyrade, utan börja alla att sönderdelas åtminstone före 150° under afgifvande af vidrigt luktande gaser, hvarvid salterna pösa starkt. Slutligen kvarstår en blandning af oxid och svafvelmetall. Liksom förhållandet är med de fenylsulfacetsyrade salterna, kristallisera de flesta, som innehålla tung metall, med kristallvatten. Med salpetersyra utveckla de rödgula ångor. Deras mest karaktäristiska reaktion är, att de med järnoxidsalter bilda en rödbrun, slemmig fällning.

Kaliumsaltet $\text{K.O.CO.CH}^2\text{S.C}^2\text{H}^5$. Erbålles af bariumsaltet genom dubbel sönderdelning med kaliumkarbonat. Vid afdunstning i vattenbad afsätter sig saltet såsom en kristallinisk skorpa. Det sönderflyter snart i luften. I alkohol är det nästan svårslösligare än de öfriga salterna, och en varm lösning därpå stelnar genast vid afsvälning af det i mikroskopiskt fina nålar utkristalliserande saltet.

0,298 grm salt gaf vid oxidation med salpetersyra och afrykning med svafvelsyra 0,167 grm kaliumsulfat.

	Beräknadt		Funnet
K	39,1	24,73	25,16
$\text{C}^4\text{H}^7\text{SO}^2$	119	75,27	—
	158,1	100,00.	

Silfversaltet $\text{Ag.O.CO.CH}^2\text{S.C}^2\text{H}^5 + \text{H}^2\text{O}$. Uppkommer såsom en kristallinisk fällning, om till en lösning af bariumsaltet sättes silfvernitratt. Vid omkristallisation ur kokande vatten, hvori det utan sönderdelning lätt löses, utkristalliserar det vid afsvälning i fjällika, starkt glänsande massor. Saltet kristalliserar med en mol. kristallvatten, som icke bortgår öfver svafvelsyra.

I. 0,369 grm gaf vid förbränning 0,263 grm kolsyra och 0,1245 grm vatten.

II. 0,3625 grm gaf 0,2605 grm kolsyra och 0,124 grm vatten samt efterlemnade 0,160 grm i vätgas reduceradt silfver.

III. 0,621 grm förlorade vid torkning i vattenbadsvärme 0,0445 grm.

IV. 0,237 grm gaf vid 85° 0,017 grm vatten.

	Beräknadt		Funnet			
			I.	II.	III.	IV.
Ag	108	44,10	—	44,14	—	—
C ⁴	48	19,59	19,43	19,60	—	—
H ⁷	7	2,86	—	—	—	—
S	32	13,06	—	—	—	—
O ²	32	13,06	—	—	—	—
H ² O	18	7,33	—	—	7,17	7,17
(H ⁹)	9	3,67	3,74	3,80	—	—
	245	100,00.				

Bariumsaltet $\text{Ba}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{S}.\text{C}^2\text{H}^5)^2$. Dess framställning har redan i det föregående blifvit omtalad. Efter afdunstning till sirapskonsistens kristalliserar det vid afsvälning i wawellitartade, stråligt kristalliniska massor, hvarvid det ofta inträffar, om afdunstningen varit särdeles stark, att detta icke sker förr än vid beröring med något främmande föremål. Under luftpumpen kristalliserar det i fina nålar. Saltet är ytterst löslöst i vatten och äfven i alkohol. Det saknar kristallvatten. Vid 140° smälter det till ett något gulaktigt glas utan att sönderdelas.

- I. 0,399 grm gaf vid förbränning 0,373 grm kolsyra och 0,146 grm vatten.
- II. 0,4305 grm gaf 0,397 grm kolsyra och 0,154 grm vatten.
- III. 0,3495 grm, fäldt med svafvelsyra, gaf 0,216 grm svafvelsyrad baryt.
- IV. 0,4605 grm, behandlad på samma sätt, gaf 0,285 grm svafvelsyrad baryt.
- V. 0,474 grm, glödgadt med kalihydrat och salpeter, gaf 0,5745 grm svafvelsyrad baryt.

	Beräknadt		Funnet				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Ba	137	36,53	—	—	36,34	36,38	—
C ⁹	96	25,60	25,49	25,15	—	—	—
H ¹⁴	14	3,73	4,06	3,97	—	—	—
S ²	64	17,07	—	—	—	—	16,65
O ⁴	64	17,07	—	—	—	—	—
	375	100,00.					

Kalciumsaltet $\text{Ca}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{S}.\text{C}^2\text{H}^5)^2$. Erhålles genom att upplösa syran i kalkhydrat. Efter stark afdunstning kristalliserar saltet vid afsvälning zeolitartadt, i från en punkt divergerande, ytterst fina, glänsande nålar. Saltet är vattenfritt och liknar för öfrigt bariumsaltet.

0,6345 grm gaf 0,2225 grm kolsyrad kalk.

	Beräknadt		Funnet
Ca	40	14,39	14,03
C ³ H ¹⁴ S ² O ⁴	238	85,61	—
	278	100,00.	

Blysaltet kristalliserar icke, utan bildar vid afdunstning en klibbig, seg massa. Icke analyseradt.

Magnesiumsaltet, $\text{Mg}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{S}.\text{C}^3\text{H}^5)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, erhålles genom att upplösa kolsyrad magnesia i den utspädda syran. Efter stark afdunstning stelnar den tjockflytande massan efter någon tid zeolitartadt. Saltet är ytterst löslöst i vatten och alkohol. Det smälter vid lindrig värme, hvarvid det afgifver sitt kristallvatten.

- I. 0,369 grm gaf vid 100° 0,061 grm vatten.
 II. 0,3245 grm gaf vid förbränning 0,350 grm kolsyra och 0,201 grm vatten.

	Beräknadt		Funnet	
			I.	II.
Mg	24	7,60	—	—
C ⁸	96	30,38	—	29,40
H ¹⁴	14	4,43	—	—
S ²	64	20,25	—	—
O ⁴	64	20,25	—	—
3H ² O	54	17,09	16,53	—
(H ²⁰)	20	6,33)	—	6,87
	316	100,00.		

Zinksaltet $\text{Zn}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{S}.\text{C}^2\text{H}^5)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Detta salt erhålles på samma sätt som det föregående eller genom dubbel sönderdelning af baryumsaltet och zinksulfat. Saltet är ytterst löslöst i vatten och alkohol. Vid stark afdunstning bildar det en gummilik, vidklibbande massa, som icke ens efter en längre tid kristalliserar. Löst i alkohol, stelnar det efter frivillig afdunstning så småningom till en strålig, zeolitlik massa.

1,441 grm förlorade under exsickator 0,037 grm samt gaf ytterligare vid 100° 0,093 grm vatten.

	Beräknadt		Funnet
ZnC ⁸ H ¹⁴ S ² O ⁴	303,2	89,39	—
2H ² O	36	10,61	9,02
	339,2	100,00.	

Kadmiumsaltet $\text{Cd}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{S}.\text{C}^2\text{H}^5)^2 + \text{H}^2\text{O}$. Framställningssättet är det samma som för de närmast föregående. Vid afdunstning i vacuum erhålles det i ganska stora, glänsande kristallsammangyttringar af otydligt prismatiska kristallindivider. Saltet är icke i så hög grad löslöst som de föregående salterna. Vid högre temperatur börjar det så småningom att sönderdelas. Det smälter vid 85° , därvid afgifvande sitt kristallvatten.

I. 0,5245 grm lufttorkadt salt gaf 0,027 grm vatten samt lemnade därefter vid förbränning 0,489 grm kolsyra och 0,183 grm vatten.

II. 0,560 grm lufttorkadt salt gaf 0,029 grm vatten samt 0,222 grm svafvelkadmium.

	Beräknadt		Funnet	
			I.	II.
Cd	112	30,44	—	30,83
C ^s	96	26,08	25,43	—
H ¹⁴	14	3,81	3,88	—
S ²	64	17,39	—	—
O ⁴	64	17,39	—	—
H ² O	18	4,89	5,15	5,18
	368	100,00.		

Mangansaltet. Framställningen och kristallisationen af detta salt äro de samma som af föregående. Vid upphettning smälter det icke förr än vid 120°. Oaktadt flere försök blifvit gjorda, har ingen konstant vattenhalt kunnat erhållas, hvilken tyckes kunna uppgå ända till 7 mol.

Koboltsaltet $\text{Co}(\text{O.CO.CH}^2.\text{S.C}^2\text{H}^5)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Vid afdunstning i vacuum kristalliserar det i små, men ganska väl utbildade rödvioletta prismor. Saltet är lättlösligt. Vid 90° smälter det till ett blåaktigt glas under förlust af sitt kristallvatten.

I. 0,285 grm lufttorkadt salt gaf vid 90° 0,033 grm vatten.

II. 0,278 grm gaf 0,0315 grm vatten samt 0,133 grm koboltsulfat.

	Beräknadt		Funnet	
			I.	II.
Co	59	17,71	—	18,20
C ^s	96	28,83	—	—
H ¹⁴	14	4,21	—	—
S ²	64	19,22	—	—
O ⁴	64	19,22	—	—
2H ² O	36	10,81	11,58	11,33
	333	100,00.		

Nickelsaltet, $\text{Ni}(\text{O.CO.CH}^2.\text{S.C}^2\text{H}^5)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, är grönt till färgen, men liknar till kristallisation och öfriga förhållanden fullkomligt det föregående.

I. 0,632 grm gaf 0,071 grm vatten.

II. 0,2465 grm gaf vid förbränning 0,255 grm kolsyra och 0,129 grm vatten.

	Beräknadt		Funnet	
			I.	II.
Ni	59	17,71	—	—
C ^s	96	28,83	—	28,21
H ¹⁴	14	4,21	—	—
(H ¹⁸)	18	5,40)	—	5,80
S ²	64	19,22	—	—
O ⁴	64	19,22	—	—
2H ² O	36	10,81	11,24	—
	333	100,00.		

Kopparsaltet $\text{Cu}(\text{O.CO.CH}^2.\text{S.C}^2\text{H}^5) + 2\text{H}^2\text{O}$. Erhålles genom att jämt utfälla en lösning af bariumsaltet med kopparsulfat. Vid afdunstning i vacuum kristalliserar saltet särdeles väl i små, blåa, rombiska taflor med starkt glänsande ytor. Vid 90° smälter det till en blåaktig massa under förlust af sitt kristallvatten.

I. 0,449 grm öfver svafvelsyra torkadt salt gaf 0,045 grm vatten samt 0,1015 grm kopparoxid.

II. 0,354 grm gaf 0,370 grm kolsyra och 0,1745 grm vatten.

III. 0,4055 grm gaf vid glödgning med kalihydrat och salpeter 0,561 grm svafvelsyrad baryt.

	Beräknadt		Funnet		
	I.	II.	I.	II.	III.
Cu	63,4	18,79	18,05	—	—
C ^s	96	28,45	—	28,50	—
H ¹⁴	14	4,15	—	—	—
(H ¹⁸)	18	5,33)	—	5,48	—
S ²	64	18,97	—	—	19,00
O ⁴	64	18,97	—	—	—
2H ² O	36	10,67	10,02	—	—
	337,4	100,00.			

Vid uppvärmning i vattenbad visar detta salt en liknande obeständighet som fenylsulfacetsyrans kopparsalt. Lösningen afsätter klumpar af ett något gulaktigt, i vatten och alkohol olösligt salt, som, löst i klorvätesyra, gifver vid tillsats af kalihydrat en stark fällning af, såsom det synes, kopparoxidulhydrat. Analyserna af detta salt gäfvo 37,4 proc. koppar, 45,9 proc. kol, 2,9 proc. väte och 12,6 proc. svafvel. Någon antaglig formel för saltet kan dock icke på grund af dessa tal uppställas.

Etyletylsulfacetat $\text{C}^2\text{H}^5.\text{O.CO.CH}^2.\text{S.C}^2\text{H}^5$. Dess framställning är redan i det föregående utförligt omtalad. Etern är en färglös, starkt ljusbrytande olja med en egendomlig, vid första intrycket icke särdeles obehaglig, men starkt vidhängande lukt. Den saponifieras icke på långt när så lätt, som den fenylsulfacetsyrade etern. Dess kokpunkt är, som nämndes, 187° – 189° (termometern till 130° utsatt för eterns gas). Dess spec. vikt vid $+4^\circ$ är 1,0469. Mot jod är etern indifferent, vid tillsats af brom däremot uppkommer en ganska liflig reaktion, men produkterna därvid äro icke närmare undersökta¹⁾.

¹⁾ Reaktionen tyckes icke ske i analogi med LADENBURG's och WICKELHAU's iakttagelser öfver broms förhållande till etylglykolsyreeter (Annal. Chem. Pharm. CLII. 163), utan rena bromsubstitutionsprodukter tyckas uppkomma, att döma af de massor af bromvätesyra, som vid reaktionen bortgå.

- I. 0,247 grm gaf vid förbränning 0,4365 grm kolsyra och 0,181 grm vatten.
 II. 0,3225 grm gaf vid förbränning 0,5705 grm kolsyra och 0,242 grm vatten.

	Beräknadt		Funnet	
	I.	II.	I.	II.
C ⁶	72	48,65	48,19	48,24
H ¹²	12	8,11	8,14	8,34
O ²	32	21,62	—	—
S	32	21,62	—	—
	148	100,00.		

Etylsulfacetamid $\text{H}^2\text{N}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{S}.\text{C}^2\text{H}^5$. Erhålles genom att en tid utsätta en blandning af etern och stark ammoniak för vanlig solvärme. Vid frivillig afdunstning eller i vacuum utkristalliserar amiden i fina, men långa prismor, som äro lätt lösliga i vatten och alkohol. Dess smältpunkt är 44° . Den kan icke förflygtigas utan sönderdelning, hvarvid den sprider en egendomlig lukt. Kokad med kvicksilfveroxid utfalla vid afsvälning amorfa flockar, innehållande kvicksilfver.

0,2325 grm, glödgad med natronkalk, gaf 0,405 grm platinasalmiak.

	Beräknadt		Funnet
	I.	II.	I.
N	14	11,76	10,92
C ⁴ H ⁹ OS	105	88,24	—
	119	100,00	

Amylsulfacetsyra och några af dess derivat har jag äfven framställt, men icke närmare undersökt. Framställningsmetoden har varit den samma som för de föregående. Syran bildar en tjockflytande, icke kristalliserande vätska. Etern är en färglös, vid 230° kokande olja af en obehaglig lukt, hvars spec. vikt är vid 4° 0,9797. Salterna äro i allmänhet svårlösliga i vatten, utom de med alkalisk metall. Bariumsaltet afsätter sig vid afdunstning i värme såsom hinner på ytan och bildar en skumlik, i lindrig värme smältande massa. Andra, såsom zink- och kadmiumsalterna, uppkomma såsom kristalliniska fällningar. Blysaltet smälter ytterst lätt. Kopparsaltet kristalliserar väl, synnerligast ur alkohol, i fina, nålformiga kristaller.

Likheten mellan de nu beskrifna salterna af etyl-, amyl- och fenylsulfacetsyrorna och de af HEINTZ framställda motsvarande oxyföreningarne synes vara ganska stor. Utrymmet medgifver icke att utförligare påvisa detta, hvarför jag får hänvisa till de i början af denna afhandling anförda uppsatserna öfver oxacetsyrorna. HEINTZ

har visserligen icke framställt flera än barium- och kopparsalterna af etyloxacetsyran. men af metyl-, amyl- och fenyloxacetsyrorna några flera. Framför allt är det kristallvattnets när- eller frånvaro samt dess mängd, som hos flera salter med samma metall äro för alla serierna lika. Den större eller mindre smältbarheten m. m. tyckes också för samma salter vara något liknande, hvilket tydligast synes hos koppar- och blyföreningarne.

Sulfonföreningar af fenyl- och etylsulfacetsyra.

Uti inledningen finnes omnämndt, huru dessa nu nämnda syror måste på grund af sin sammansättning anses hafva ett nära samband med sulfiderna, och likaledes i hvilken riktning försöken böra tagas för att påvisa detta. Det gällde sålunda i första hand att söka att af dem erhålla sulfonföreningar genom oxidation, hvarvid försök först gjordes med salpetersyra såsom oxidationsmedel, alldenstund denna syra nästan uteslutande användts vid oxidation af sulfiderna.

Om till fenylsulfacetsyra sättes utspädd eller konc. salpetersyra, så sker redan vid vanlig temperatur en ganska liflig inverkan. Efter salpetersyrans afdunstning i vattenbad, återstår en tjockflytande, gul olja, som vid afsvälning delvis utkristalliserar i stråliga massor, hvilka snart sönderflyta i luften. Den har en eterisk lukt. Dess lösning är intensivt gulfärgad och reagerar starkt sur. Oaktadt jag gjort flera försök att framställa den samma eller något af dess salter i ren form, har detta dock förmodligen icke lyckats, alldenstund analyserna icke leda till någon antaglig formel. Åtskilliga salter hafva dock blifvit framställda, såsom kalium-, barium-, kalcium-, bly-, koppar- och silfversalterna, hvilka alla äro lösliga i vatten och afsätta sig vid afdunstning såsom gula, ockerlika massor. Deras lösningar hafva samma färg som syrans. Samma syra jämte oxalsyra uppkommer, om etern af fenylsulfacetsyra behandlas med salpetersyra. Emedan föreningarne innehålla kväfve, ligger det nära till hands att antaga, att den bildade syran är *nitrofenylsulfonacetsyra*. Möjligt är äfven, att så är fallet, fast den icke kunnat skiljas från andra samtidigt bildade produkter. Analyser af kalciumsaltet, erhållet af syran och kalkhydrat samt renadt genom lösning i sprit, gäfvo följande resultat.

- I. 0,2962 grm gaf vid förbränning 0,4215 grm kolsyra och 0,0905 grm vatten samt 0,108 grm kalciumsulfat.

- II. 0,3205 grm gaf 0,084 grm kolsyrad kalk och 0,350 grm svafvelsyrad baryt.
 III. 0,460 grm gaf 13 cc. kväfgas vid 14° och 763 mm. barometertryck.

	Beräknadt		Funnet		
			I.	II.	III.
Ca	40	7,58	10,72	10,48	—
C ¹⁶	192	36,36	38,82	—	—
H ¹²	12	2,27	3,40	—	—
S ²	64	12,12	—	14,99	—
N ²	28	5,30	—	—	3,33
O ¹²	192	36,37	—	—	—
	528	100,00.			

Kol-, väte- och bariumbestämningarne i bariumsaltet gäfvö liknande resultat.

Behandlas etylsulfacetsyra på samma sätt med salpetersyra, så erhållas bland annat oxalsyra, svafvelsyra och, såsom det synes, äfven etylsulfonsyra, alldenstund en fällning uppkommer vid tillsats af ammoniak.

Försök med fenylsulfacetsyra och kromsyra eller med kaliumbikromat och svafvelsyra hafva ej häller ledt till det önskade målet. Härvid hafva dels tjärartade kromhaltiga produkter erhållits, dels fenylsulfhydrat och fenylbisulfid.

Det visade sig däremot, att en oxidation i den afsedda riktningen särdeles lätt sker genom Fehlingska sockervätskan eller genom öfvermangansyradt kali — således i alkalisk lösning. Försattes sålunda en lösning af något af syrornas salter med öfvermangansyradt kali, så fälles genast utan användande af värme mangansuperoxidhydrat under samtidig bildning af kaliumsulfonsaltet, och denna reaktion sker så skarpt, att den nästan skulle kunna användas till bestämning af syrans mängd. Den sker enligt formeln $K^2.O^2.Mn^2O^6 + H^2O = 2K.O.H + 2MnO^2 + O^3$ ¹⁾.

Fenylsulfonacetsyra $H.O.CO.CH^2.SO^2.C^6H^5$.

Denna syra har framstälts genom att till kaliumfenylsulfacetat sätta en enligt nyss anförda formel beräknad mängd öfvermangansyradt kali. Efter fränskilning af det bildade mangansuperoxidhydratet och afdunstning till koncentration tillsattes svafvelsyra, hvarvid sulfonsyran delvis utföll i fina oljepartiklar. Efter utdragning med eter återstår syran vid eternas afdunstning såsom en färglös olja, som så småningom stelnar. Den renas genom omkristallisation ur vatten, hvari den är ganska löslöst. Vid afdunstning i vacuum kristalliserar den i små, men särdeles väl utbildade, färglösa kristaller, sannolikt tillhörande mono- eller trikliniska systemet,

¹⁾ Användes härvid ett bariumsalt, så stanner alt parythydratet i förening med mangansuperoxiden och kan icke genom tvättning därifrån aflägsnas. Vid användandet af ett kaliumsalt stannar äfven på samma sätt när hälften af det bildade kalihydratet hos mangansuperoxiden.

till sina yttre former något påminnande om fältspatens. I alkohol och eter är den löslöst. Den reagerar surt och har en svagt sur smak. Den sönderdelas icke förr än långt öfver 400° under afgifvande af illaluktande sönderdelningsprodukter. Dess smältpunkt är 409° . Den angripes icke af kokande, vanlig salpetersyra, rykande däremot tycks inverka något, men därvid uppkommer ingen gulfärgad förening.

I. 0,261 grm gaf vid förbränning 0,461 grm kolsyra och 0,107 grm vatten.

II. 0,4015 grm gaf vid glödguing med kalihydrat och salpeter 0,483 grm svafvelsyrad baryt.

	Beräknadt		Funnet	
			I.	II.
C ^s	96	48,00	48,16	—
H ^s	8	4,00	4,56	—
O ⁴	64	32,00	—	—
S	32	16,00	—	16,51
	200	100,00		

Fenylsulfonacetylsyrans salter äro i allmänhet betydligt lösligare i vatten än fenylsulfacetylsyrans. I alkohol lösas de äfven, men svårare. *Kaliumsaltet* är i vatten ytterst lösligt och afsätter sig vid afdunstning i vacuum såsom en kristallinisk skorpa. Det sönderflyter lätt i luften. *Bariumsaltet* afsätter sig vid afdunstning i täta hinnor på lösningens yta. *Zinksaltet* är äfven lösligt och sönderflyter i luften; ur en lösning i absolut alkohol utfaller det vid afsvalning såsom en kristallinisk fällning. Med blysalter erhålles ingen fällning.

Silfversaltet $\text{Ag.O.CO.CH}^2.\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5$. Mättas en lösning af syran med ammoniak och silfvernitrattillsättes, så utfaller detta salt såsom en kristallinisk fällning. Vid omkristallisation ur kokande vatten utkristalliserar det i fina nålar. Saltet är mycket beständigt.

I. 0,196 grm gaf vid förbränning 0,2245 grm kolsyra, 0,0455 grm vatten samt 0,069 grm i vätgas reduceradt silfver.

II. 0,3865 grm gaf 0,446 grm kolsyra, 0,086 grm vatten samt 0,137 grm silfver.

	Beräknadt		Funnet	
			I.	II.
Ag	108	35,18	35,20	35,44
O ⁴	64	20,85	—	—
H ⁷	7	2,28	2,52	2,47
C ^s	96	31,27	31,22	31,46
S	32	10,42	—	—
	307	100,00.		

Kopparsaltet, $\text{Cu.(O.CO.CH}^2.\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, har framstälts af silfversaltet och kopparklorid. Vid afdunstning i vacuum afsätter det sig i små, något tafvelformiga, gröna kristaller, som äro temligen löslösa i vatten.

0,2615 grm gaf vid förbränning 0,371 grm kolsyra och 0,093 grm vatten.

	Beräknadt		Funnet
Cu	63,4	12,75	—
C ¹⁶	192	38,60	38,70
H ¹⁴	14	2,81	—
(H ¹⁸)	18	3,62)	3,94
O ⁸	128	25,73	—
S ²	64	12,87	—
2H ² O	36	7,24	—
	497,4	100,00.	

Kokas syran med absolut alkohol efter tillsats af några droppar konc. svafvelsyra, så erhålles dess eter vid fällning med vatten såsom en färglös olja, som efter någon tid stelnar. I en större mängd vatten är den löslig.

Fenylsulfonacetsyra $\text{H.O.CO.CH}^2.\text{SO.C}^6\text{H}^5$.

Denna syra erhålles på samma sätt som den föregående, om blott hälften tagges af den därvid beräknade mängden öfvermangansyradt kali. Syrans löslighet i vatten synes ligga ungefär midt emellan de båda andras, hvilken omständighet användts för att rena den samma. Ehuru jag icke analyserat något af dess salter, kan det knappast vara något tvifvel, att icke det verkligen varit denna syra, som erhållits, alldenstund dess reaktioner skilja sig så väsentligt från fenylsulf- och fenylsulfonacetsyrorna. Enligt flera öfverensstämmande försök är dess smältpunkt 74° . Af kokande salpetersyra färgas den icke märkbart gul. Dess kopparsalt bildar en amorf, sjögrön fällning, och syran själf kristalliserar i färglösa kristaller, till formen liknande fenylsulfacetatsyrans.

I. 0,1945 grm gaf vid förbränning 0,365 grm kolsyra och 0,088 grm vatten.

II. 0,2025 grm gaf 0,381 grm kolsyra och 0,091 grm vatten.

	Beräknadt		Funnet	
C ⁸	96	52,18	51,16	51,30
H ⁸	8	4,34	5,04	4,99
S	32	17,39	—	—
O ³	48	26,09	—	—
	184	100,00.		

Etylsulfonacetsyra $\text{H.O.CO.CH}^2.\text{SO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$.

För denna syras framställning har äfven öfvermangansyradt kali användts såsom oxidationsmedel, hvarvid bariumetylsulfacetatet tjänade såsom utgångspunkt. För att af det så erhållna kaliumsaltet af sulfonsyran framställa den fria syran, afduinstades lösningen efter tillsats af zinksulfat till torrhet i vattenbad. Det härvid bildade

zinksaltet utdrogs med alkohol, hvarefter zinken fälles med vätesvafva. Efter afdunstning i vacuum bildar syran en tjockflytande vätska, som icke kunnat bringas till kristallisation. Nästan samtliga salterna äro, liksom syran själf, ytterst lösliga i vatten. Några af dem sönderflyta ganska hastigt i luften. I alkohol äro de äfven lösliga. Kokande vanlig salpetersyra synes icke utöfva någon inverkan på syran. Dess salter äro vid upphettning långt beständigare än motsvarande sulfonföreningar.

Kaliumsaltet, $\text{K.O.CO.CH}^2.\text{SO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$, är ytterst löslöst och sönderflyter hastigt i luften. Ur en lösning i absolut alkohol kristalliserar det vid afdunstning i små, men ganska väl utbildade, färglösa, snedvinkliga taflor. Saltet är mycket beständigt.

I. 0,300 grm gaf vid förbränning 0,274 grm kolsyra och 0,106 grm vatten.

II. 0,4205 grm gaf 0,196 grm kaliumsulfat.

Beräknadt			Funnet	
	I.	II.	I.	II.
K	39,1	20,57		20,95
C ⁴	48	25,25	24,90	
H ⁷	7	3,68	3,93	
S	32	16,83		
O ⁴	64	33,67		
	190,1	100,00		

Bariumsaltet, $\text{Ba.(O.CO.CH}^2.\text{SO}^2.\text{C}^2\text{H}^5)^2$, kristalliserar i små, knottriga samman-
gyttringar, vare sig det sker ur vatten eller ur alkohol.

0,439 grm gaf 0,234 grm svafvelsyrad baryt.

Beräknadt			Funnet
Ba	137	31,21	31,34
C ⁸ H ¹⁴ S ² O ⁸	302	68,79	
	439	100,00	

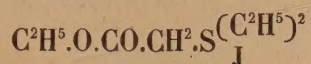
Kopparsaltet $\text{Cu.(O.CO.CH}^2.\text{SO}^2.\text{C}^2\text{H}^5)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Framställes af bariumsaltet genom dubbel sönderdelning med kopparsulfat. Det kristalliserar vid afdunstning i vacuum i temligen stora, svagt blåa, rombiska taflor. Saltet är mycket beständigt. Först vid 140° förlorar det fullständigt sitt kristallvatten utan att smälta.

0,242 grm lufttorkadt salt gaf vid 140° 0,0215 grm vatten samt lemnade därefter vid förbränning 0,208 grm kolsyra och 0,084 grm vatten.

Beräknadt			Funnet
Cu	63,4	15,79	—
C ⁸	96	23,92	23,43
H ¹⁴	14	3,49	3,84
O ⁸	128	31,89	—
S ²	64	15,94	—
2H ² O	36	8,97	8,88
	401,4	100,00	

Zinksaltet kristalliserar ur alkohol ungefär på samma sätt som kaliumsaltet. I vatten är det ytterst löslöst. *Silver-* och *blysalterna* äro äfven ganska löslösa. De kristallisera vid afdunstning, det förre i små, fina, nålformiga kristaller, det senare i små, mjuka taflor.

Etyl-bietylsulfinjodid-acetat.



Om lika mol. jodetyl och etylsulfacetat till samman med halfva dess volum vatten upphettas i ett tillblåst glaströr till 120°, så minskas så småningom oljelagret, under det att hela innehållet antager en mörk färg. Efter fränskiljandet af den kvarblifna oljan och efter afdunstning i vacuum, erhålles små bärnstensgula, prismatiska kristaller, som renas genom på samma sätt utförda omkristallisationer. Vid med dem företagen analys erhöles följande resultat, hvarvid bör observeras, att den höga vätehalten härleder sig från jod, som delvis sublimerat genom förbränningsröret och förorenat vattnet i klorkalciumröret.

- I. 0,318 grm gaf vid förbränning 0,340 grm kolsyra och 0,180 grm vatten.
 II. 0,5375 grm gaf 0,411 grm jodsilfver.

	Beräknadt.		Funnet.
C ^s	96	31,58	29,15
H ¹¹	17	5,59	6,29
S	32	10,53	—
O ²	32	10,53	—
J	127	41,77	41,33
	304	100,00	

Föreningen är sålunda utan tvifvel den ofvan nämnda och fullkomligt motsvarande OEFELE'S trietylsulfinjodid, hvilket ytterligare vinner bekräftelse däraf, att dess lösning, skakad med fuktig, nyss fäld silfveroxid gifver en mycket tydlig alkalisk reaktion. Kristallerna äro ytterst löslösa och sönderflyta snart i luften. Något kristalliserande dubbelsalt med platinaklorid har icke kunnat erhållas.

Behandlas etylfenylsulfacetat på samma sätt med jodetyl, så tycks visserligen en reaktion ega rum, alldenstund lukten blir en väsentligt annan, men föga annat än jodvätesyra öfvergår dock till vattnet.

Några föreningar med kvicksilfverklorid eller med dylika salter tyckas de nu omtalade eterföreningarne icke ingå. Om alkoholiska lösningar af kvicksilfverklorid och någon af syrornas eterföreningar blandas, så erhålles ingen fällning. Efter frivillig afdunstning och tillsats af vatten erhålles etern oförändrad. Om fenylsulfacetsyre-eteren däremot varit destillerad och, såsom i det föregående visats, därigenom partielt sönderdelad, så erhålles i ringa mängd vid tillsats af kvicksilfverklorid en amorf, sidenglänsande fällning. Vid därmed företagen organisk analys erhöles 20,9 proc. kol, då dubbelföreningen med kvicksilfverklorid fordrar 45 proc. Under antagandet att vid fenylsulfacetsyreeters partiella sönderdelning etern af sulfidiglykolsyra bildas, och att det är dennes förening med kvicksilfverklorid, som analyserats, så stämmer kolhalten med den beräknade.